

⑫特許公報 (B2)

昭54-22336

⑯Int.Cl.2
C 09 D 11/00識別記号 101
⑯日本分類 116 B 9⑯内整理番号 6779-4J
⑯⑯公告 昭和54年(1979)8月6日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑯紫外線照射により視認し得るジェット印刷用水性インク

⑯特 願 昭52-54579

⑯出 願 昭52(1977)5月12日
公 開 昭53-140105

⑯昭53(1978)12月6日

⑯発明者 豊田常彦
同 岡村憲昭

横浜市中区千代崎町3の72

横浜市旭区左近山1186の3左

近山団地8-3-302

同 松本時郎

川崎市中原区上丸子山王町2の

1318

同 石田鉄正

横浜市戸塚区公田町809の2

同 宮原貞泰

藤沢市藤沢3898の45

同 葛葉昇

藤沢市石川3108の2

⑯出願人 大日本塗料株式会社
同 大阪市此花区西九条6の1の124

同 シンロイヒ株式会社

同所

⑯代理人 弁理士 中村稔 外4名

⑯特許請求の範囲

1 主成分として、水、親水性有機溶剤、水溶性
ペインダー及びユーロピウムーテノイルトリフル
オロアセントキレート螢光体からなる。紫外線照射
により視認し得るジェット印刷用水性インク。2 粘度が1~10センチポアズ、比抵抗が
5000Ω以下であることを特徴とする特許請求
の範囲第1項記載の紫外線照射により視認し得る
ジェット印刷用水性インク。

3 ユーロピウムーテノイルトリフルオロアセト

ンキレート螢光体を0.001~2重量%含有する
ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の紫
外線照射により視認し得るジェット印刷用水性イ
ンク。

5 発明の詳細な説明

本発明は可視光線下では不可視であるが、紫外
線を照射した場合、発光し、視認し得るジェット
印刷用水性インクに関するものである。ジェット印刷法としては、インクを微細なノズ
ル(通常数ミクロンから数百ミクロン)からイン
クドットとして噴射し、各インクドットは電気信
号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極
により静電偏向し、所定のドットマトリックスに従
つて、文字や図形等を被印字体表面に形成する10 方式、ならびにインクを前記同様微細なノズルか
ら高圧電極で静電気的にインクドットとして引き
出し、加速し、偏向電極によりインクドットを静
電偏向し、所定のドットマトリックスに従つて、
文字や図形を被印字体表面に形成する方式等が、

15 20 代表的なものとして知られている。

すなわちジェット印刷は、基本的にはインクが
微細なノズルからインクドットとして飛び出し、
帶電したインクドットが静電気的にコントロール
され、文字や図形を被印字体表面に形成するとい
う手順からなつている。ところでこのようなジェット印刷用の水性イン
クは、水をベースとし、水溶性ペインダー、親水
性有機溶剤、着色剤その他必要に応じ添加剤を加
えた組成よりなり、各種物体、例えばプラスチッ
ク、金属、紙、布等の表面の印刷に使用されてい
る。ところで、このように用いられるジェット印刷
用水性インクには、次の様な諸特性が要求される。(1) 微細なノズルから噴射され、均一なインクド
ットを得るために必要な特性。(1) インクの粘度が1~10C.P.(20°Cに
おいて)であること。

BEST AVAILABLE COPY

- (d) インクの表面張力が 20 dyne/cm 以上であること、
- (e) インクが均質で不整粒子を含まないこと、
- (2) インクドットを帯電し、静電コントロールするための必要な特性。
- (1) インクの比抵抗が 5000 Ω-cm 以下であること、
- (3) マーキング用として必要な特性。
- (1) インクの乾燥性がよいこと、
- (d) インクの耐水性がよいこと、
- (e) インクの被印刷面との付着性がよいこと、等が挙げられる。

本発明の目的は前記ジエット印刷用性インクの要求される諸特性を満足し、インクドットの発生不良を生じない、安定性の優れた、しかも可視光線下では不可視であるが、紫外線を照射した場合発光し、視認し得るジエット印刷用性インクを提供することにある。

すなわち本発明は、水、親水性有機溶剤、水溶性バインダー及びユーロピウム-テノイルトリフルオロアセトンキレート螢光体を主成分とするジエット印刷用性インクに関するものである。

本発明において着色剤として使用するユーロピウム-テノイルトリフルオロアセトンキレート螢光体（以下 Eu-TTA 螢光体といふ。）は淡黄色の物質で可視光線下では不可視であるが、紫外線照射下で赤橙色（主波長スペクトル 613 nm）に発光する物質である。該着色剤は水性インク中 0.001~2 重量%、特に 0.1~1 重量% 含有するよう添加するのが好ましい。

しかし、Eu-TTA 螢光体を前記範囲以上に添加しても螢光物質特有の濃度消光を起し、不経済であり、一方前記範囲以下に添加した場合、発光色の判別が出来なくなる。

なお Eu-TTA 螢光体は、例えば次の如く合成される。

すなわち塩化ユーロピウム 6 水塩 100 mmole を水 1000 ml に溶解した水溶液とテノイルトリフルオロアセトン 300 mmole をエーテル 1500 ml に溶解した溶液とを混合し、アンモニア水にて pH 8~9 に調整した後、室温にて約 30 分攪拌を続ける。次いで水層を分離除去し、残部（エーテル層）を充分水洗した後、無水炭酸ソーダにて乾燥後沪過し、沪液中のエーテルを

留去し、Eu-TTA 螢光体を合成する。

本発明において親水性有機溶剤は、インクの低温に於ける凍結防止、乾燥促進、バインダーおよび Eu-TTA 螢光体等の溶解促進等に有用である。

親水性有機溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エトキシリトリグリコール等のグリコールエーテル類；メタノール、エタノール、プロパンノール等の 1 価アルコール；その他アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ジオキサン、N-N'-ジメチルホルムアミド等が用いられる。

親水性有機溶剤の添加量は水と親水性有機溶剤の重量比が 30~90:70~10 となるようになるのが適當である。親水性有機溶剤が前記範囲より少ないと、インクの乾燥性、Eu-TTA 螢光体の溶解性等が悪くなり、一方多過ぎるとインクの比抵抗が高くなり好ましくない。

本発明において使用する水溶性バインダーとしては、アクリル樹脂、スチレン/マレイン酸樹脂、マレイン化ポリブタジエン、マレイン化アルキッド樹脂、マレイン化油、マレイン化石油樹脂、マレイン化ロジンエステル、アクリル変性シェラツク樹脂等の、水溶性合成樹脂あるいは水溶性天然樹脂等從来からジエット印刷用性インクに使用されているものを挙げることが出来る。

該バインダーは、水性インク中、0.002~1.0 重量% 含有するよう添加するのが好ましい。その他ジエット印刷用性インクの表面張力等を低下させるためのカチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤あるいは両イオン性界面活性剤；グリコール系、多価アルコール系、ジメチルスルフオキサイド等の溶解助剤；塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム等の比抵抗低下剤等の添加剤を添加することができる。

本発明の水、親水性有機溶剤、水溶性バインダー及び Eu-TTA 螢光体を主成分とするジエット印刷用性インクの各成分は、前記添加量範囲内においてインクの粘度が 1~10 C.P (20°C)

において)、インクの比抵抗が $5000\Omega\text{-cm}$ 以下好ましくは $2000\Omega\text{-cm}$ 以下になるよう添加量を調節する。

ジェット印刷用水性インクはノズルの目詰りを防止するため、ポアーサイズ 3μ 以下のメンブランフィルターを使用して、沪過精製する等の手段で粗大粒子を実質的に皆無にしなければならない。

本発明のジェット印刷用水性インクの特徴は、可視光線下では不可視(印刷方法が接触式の場合、被印字体表面に凹凸が出来やすく、そのため印刷が可視光線下でも視認されることがあるが、無接触式のジェット印刷法では被印字体に圧力がかからないので被印字体表面が変形することなく、従つて視認されない。)であるが、紫外線例えは 365 nm のプラツクライトランプ、 253 nm の殺菌ランプ等で照射した場合、赤橙色に発光するため、商品のロット番号、暗号等を印刷することにより、商品の流通経路の追跡を行なつたり、偽造品の防止対策として利用出来、しかも可視光線下では視認されないため、故意に消し去られるおそれも少なく有用である。

また発光色が赤橙色のため印刷をはつきりと読み取ることが出来、目を疲れさせない特徴をもつてゐる。

なお本発明のジェット印刷用水性インクは、可視光線下で不可視であることを特徴としているが、被印字体の使用目的に応じて、Eu-TTA螢光体の螢光性を阻害しない、またインクドット生成に支障のない各種整色染料、螢光染料、極微粒子顔料等を併用し、星光下でも有色とし、紫外線照射下と違つた色を出すことも出来る。

以下本発明を実施例により説明する。なお実施例中「部」、「%」は重量基準である。

実施例 1

アクリラツク#200〔シエラツク工業製アクリル変性シエラツク樹脂商品名〕4部、エチレングリコールモノエチルエーテル2部、イソプロピルアルコール5部、メタノール10部、Eu-TTA螢光体0.5部、蒸留水75部及びpH調整用トリメチルアミンからなるpH9.8の組成物をポアーサイズ 1.0μ のメンブランフィルターにて沪過精製した。

得られたインクの 20°C に於ける粘度、比抵抗は各々 1.9 C.P. 、 $1400\Omega\text{-cm}$ であつた。

得られたインクを強制振動式インクジェットプリンターにてアルミニウム板に印字したところ噴射特性は非常に良好であつた。

またインクを密閉容器に入れ、 50°C 、 -15°C で各々1ヶ月間放置した後においても噴射特性に異状が全く認められず、保存安定性の優れたジェット印刷用水性インクであることが確認された。

またアルミニウム板に印字されたインクは、可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが、 365 nm のプラツクライトランプにて紫外線を照射したところ赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例 2

水溶性アクリル樹脂溶液〔メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート、共重合体のエチレングリコールモノエチルエーテル、エタノールアミンの溶液(不揮発分38%)〕6部、メタノール44部、Eu-TTA螢光体0.5部、蒸留水50部及び塩化アンモニウム0.2部からなるpH9.6の組成物をポアーサイズ 1.0μ のメンブランフィルターにて沪過精製した。得られたインクの 20°C に於ける粘度、比抵抗は各々 2.4 C.P. 、 $500\Omega\text{-cm}$ であつた。

インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。また印字されたインクは実施例1と同様可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが紫外線照射により赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例 3

KG-613〔荒川林産化学工業製スチレン/マレイン酸樹脂商品名〕3部、エチレングリコールモノメチルエーテル2.9部、エタノール20部、Eu-TTA螢光体0.1部、蒸留水71部及びpH調整用N,N-ジメチルアミノエタノールからなるpH10.0の組成物をポアーサイズ 1.0μ のメンブランフィルターにて沪過精製した。

得られたインクの 20°C に於ける粘度、比抵抗は各々 2.5 C.P. 、 $1500\Omega\text{-cm}$ であつた。

インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。

また印字されたインクは実施例1と同様可視光線下ではほとんど視認出来なかつたが、紫外線照射により赤橙色に発光した文字が認められた。

実施例 4

LPMX-35G〔旭電化工業製マレイン化石油樹脂商品名〕2部、エチレングリコールモノメ

BEST AVAILABLE COPY

7

チルエーテル7部、メチルエチルケトン5部、エタノール8部、Eu-TTA螢光体0.2、蒸留水78部、塩化リチウム0.3部、フローラード-FC-430〔住友スリーエム(樹製界面活性剤商品名)0.1部及びpH調整用28%アンモニア水からなるpH10.2の組成物をポアーサイズ1.0μのメンブランフィルターにて沪過精製した。得られた

8

インクの20℃に於ける粘度、比抵抗は各々2.2C.P, 250Ω-cmであつた。インクの噴射特性、保存安定性は良好であつた。また印字されたインクは実施例1と同様昼光では、ほとんど認知出来なかつたが紫外線照射により赤橙色に発光した文字が認められた。

BEST AVAILABLE COPY